



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS REALEZA
CURSO DE QUÍMICA LICENCIATURA**

GEAN PAULO JOANELLA PEREIRA

**SÍNTESE DE DERIVADOS FENIL-1H-1,2,3-TRIAZOIS E AVALIAÇÃO
COMO ANTIOXIDANTE NO BODIESEL B100**

REALEZA – PR
DEZEMBRO/2017

GEAN PAULO JOANELLA PEREIRA

**SÍNTESE DE DERIVADOS FENIL-1H-1,2,3-TRIAZOIS E AVALIAÇÃO
COMO ANTIOXIDANTE NO BODIESEL B100**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção de
grau de Licenciado em Química na
Universidade Federal da Fronteira Sul.

Orientador: Prof. Dr. Letiére Cabreira Soares

REALEZA – PR
DEZEMBRO/2017

PROGRAD/DBIB - Divisão de Bibliotecas

Pereira, Gean Paulo Joanela
Síntese de derivados Fenil-1H-1,2,3-Triazois e
avaliação como antioxidante no Biodiesel B100/ Gean
Paulo Joanela Pereira. -- 2017.
34 f.:il.

Orientador: Letiére Cabreira Soares.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Química
Licenciatura , Realeza, PR, 2017.

1. Síntese de Antioxidante. I. Soares, Letiére
Cabreira, orient. II. Universidade Federal da Fronteira
Sul. III. Título.

GEAN PAULO JOANELLA PEREIRA

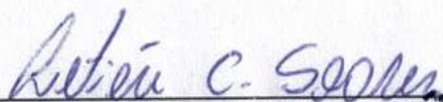
**SÍNTESE DE DERIVADOS FENIL-1H-1,2,3-TRIAZOIS E
AVALIAÇÃO COMO ANTIOXIDANTE NO BIODIESEL B100**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Licenciado em Química na Universidade Federal da Fronteira Sul.

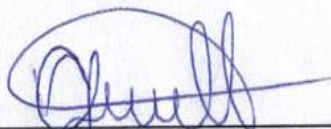
Orientador: Pr. Dr. Letiére Cabreira Soares

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em 04/12/2017

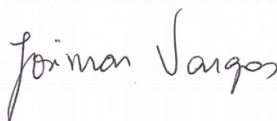
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Letiére Cabreira Soares – UFFS



Prof. Dr. André Lazarin Gallina – UFFS



Prof. Dr. Josimar Vargas – IFRS

“Tu, porém, Daniel, encerra as palavras e sela o livro, até o fim do tempo; muitos correrão de uma parte para outra, e a ciência se multiplicará. ” Daniel 12:4

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ser minha motivação espiritual e de fé.

Agradeço minha esposa, pais e familiares que me apoiaram nas tomadas de decisão, me motivando, aconselhando e foram importantíssimos até este momento.

Agradeço ao professor Dr. Letiére C. Soares pelo acolhimento e partilha de conhecimento nesta jornada de pesquisa e escrita deste trabalho.

Agradeço ao professor Dr. André L. Gallina pelas dicas, partilha de conhecimento e também pela disponibilidade em possibilitar as análises condutimétricas do biodiesel. Estendendo o agradecimento a UNICENTRO, o grupo GPEL e a Doutoranda Nayara Boschen que realizou as análises.

Agradeço ao professor Dr. Jackson L. M. Cacciamani pelo acolhimento no PIBID de química e apoio na base de minha formação de professor.

Agradeço aos demais professores, técnicos e funcionários, que me possibilitaram à uma formação de qualidade.

Agradeço a UFSM e ao Mestrando Natham Brites pelas análises de RMN¹H.

Agradeço aos meus colegas de turma que me apoiaram e estiveram sempre ao meu lado, mesmo em muitos momentos difíceis, mas também em momentos gratificantes que sempre estarão em minha memória.

RESUMO

Neste trabalho será discutido a síntese de derivados de benzeno-1H-1,2,3-triazóis e suas aplicações como um antioxidante para o Biodiesel B100. Desta forma, propomos o emprego de brometos arílicos, funcionalizados com grupamentos OMe, Cl e H e a transformação do centro reativo, representado pelo átomo de bromo, em um grupamento azida. Por fim, através de uma reação com acetilenos funcionalizados sintetizou-se, de forma conjugada ao anel benzênico, um segundo anel aromático, o 1,2,3 triazol. Assim, sintetizou-se estruturas com dois anéis aromáticos fundidos, uma característica essencial das moléculas sintéticas que são empregadas no biodiesel para promover a atividade antioxidante. Os compostos sintetizados foram testados como antioxidantes no Biodiesel 100, por condutimetria em sua forma pura, sem haver dissolução no Diesel produzido a partir do petróleo. Este projeto surge da necessidade do desenvolvimento de estruturas capazes de proteger o biodiesel dos processos oxidativos ao qual este biocombustível é exposto em condições de estocagem e transporte nas quais acabam degradando a estrutura do combustível e diminuindo a sua qualidade. Também está abordado uma proposta futura de trabalho do processo de síntese e reações orgânicas como abordagem temática para o ensino de química, trazendo como tema gerador de outros conteúdos da base curricular.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura dos principais antioxidantes empregados no Biodiesel	15
Figura 2 – Mecanismos da produção do Biodiesel.....	19
Figura 3 – Esquema representativo do Rancimat	20
Figura 4 – Estrutura geral dos compostos propostos	21
Figura 5 – Síntese das azidas arílicas.....	22
Figura 6 – RMN ¹ H do composto 2a	23
Figura 7 – Proposta de síntese dos fenil-1 H-1,2,3-triazóis	23
Figura 8 – RMN ¹ H do composto 4b:	24
Figura 9 – Avaliação antioxidante dos compostos 4d-f no biodiesel.....	25
Figura 10 – Avaliação antioxidante dos compostos 4a-c no biodiesel.....	26
Figura 11 – RMN ¹ H do composto 4a:.....	32
Figura 12 – RMN ¹ H do composto 4c:.....	32
Figura 13– RMN ¹ H do composto 4d:	32
Figura 14 – RMN ¹ H do composto 4e:.....	33
Figura 15– RMN ¹ H do composto 4f	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Rendimento das azidas.....	22
Tabela 2 – Rendimento dos triazóis	25

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CTS	Ciência Tecnologia e Sociedade
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
B100	100% Biodiesel
TMS	Tetrametilsilano
CDCl ₃	Clorofórmio Deuterado

LISTA DE SÍMBOLOS

π	pi
σ	Sigma
J	Constante de acoplamiento (Hz)
δ	Deslocamiento químico
s	Singleto
d	Dubleto
t	Tripleto
quin	Quinteto

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVO GERAL	13
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
2	CONTEXTUALIZAÇÃO TEÓRICA	14
2.1	DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS AO BIODIESEL	14
2.2	ANTIOXIDANTES NO BIODIESEL	14
2.3	AZIDAS	15
2.4	“CLICK CHEMISTRY” E TRIAZÓIS	16
2.5	ABORDAGEM TEMÁTICA	17
3	MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1	SÍNTESE DO BIODIESEL	18
3.2	SÍNTESE DAS AZIDAS 2a-c	19
3.3	SÍNTESE DOS TRIAZÓIS 4a-f	19
3.4	AVALIAÇÃO ANTIOXIDANTE DAS ESTRUTURAS 4a-f NO BIODIESEL B100:	20
4	DISCUSSÃO DE RESULTADOS	21
5	PROPOSTA TEMÁTICA EM EDUCAÇÃO QUÍMICA	27
6	CONCLUSÕES	29
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30
	APÊNDICE A	32

1 INTRODUÇÃO

As sínteses orgânicas foram iniciadas pelo químico alemão Frederich Wöhler, que com o aquecimento do cianeto de amônio (NH_4OCN) deu origem a ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) em 1828 (CORREIA, 2011). A partir deste ponto inumeros compostos foram sintetizados e aplicados, como em fármacos e na industrialização de bens de consumo em geral.

Já no último século, buscou-se a criação e padronização de métodos e estratégias, para que as sínteses tivessem rendimentos elevados e fossem viáveis para escala industrial, mas apenas nas últimas décadas, com um viés voltado para a química verde e ambiental, utilizou-se de métodos que buscam reduzir o número de resíduos gerados nas sínteses, como na produção de novos compostos para a indústria de farmacêutica e agricultura, fazendo parte do desenvolvimento sustentável.

Em 2001 Barry Sharpless desenvolveu um método de síntese rápida, chamada de “click chemistry”, cujo tempo reacional é otimizado e os reagentes não geram resíduos tóxicos ao meio ambiente. Este método tem como visão a química verde, não utiliza solventes, ou são utilizados apenas solventes que não agravem o meio ambiente.

Tendo em vista que a emissão de gases poluentes é alta, busca-se alternativas energéticas para substituição, pois o uso dos combustíveis fósseis é mais empregado por ser mais estável quimicamente, sendo assim para ser substituído por outro combustível alternativo, este necessita ter baixo custo, e ser mais viável sua aplicação.

Nos últimos anos já houve avanços em relação a preocupação com a poluição e os biocombustíveis. No caso do Brasil, existe a obrigatoriedade, via legislação, para adição de biodiesel no diesel de petróleo para o ano de 2017 de 8%, aumentado em 2018 e 2019 em 9 e 10%, respectivamente.

Segundo a Embrapa, com a utilização deste percentual de biodiesel, as emissões de CO_2 serão reduzidas em 7,3 milhões de toneladas por ano. Entretanto, algumas questões ainda precisam ser resolvidas quanto a produção e estocagem do biodiesel, pois existem fatores que afetam a integridade do biocombustível, como a

luz, ar, calor e umidade, sendo oxidado com facilidade, desta maneira, é necessário o uso de antioxidantes. Segundo Galvan (2014), os quatro antioxidantes sintéticos mais utilizados no biodiesel são o butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e o propil galato(PG). Desses quatro antioxidantes, três têm baixa estabilidade em altas temperaturas, tornando então importantíssima o investimento à pesquisa na área dos biocombustíveis.

1.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar azidas orgânicas, derivadas do bromo anisol, 1-bromo-4-clorobenzeno e do bromobenzeno, sintetizar triazóis a partir da reação entre as azidas e alcoois acetilênicos e testar a viabilidade destas estruturas como antioxidante no biodiesel B100.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar e caracterizar os compostos por Ressonância Magnética nuclear de Hidrogênio (RMN¹H).

Avaliar a propriedade antioxidante dos compostos sintetizados no Biodiesel B100.

Compreender a síntese orgânica como abordagem temática para outros conceitos da base curricular.

2 CONTEXTUALIZAÇÃO TEÓRICA

2.1 DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS AO BIODIESEL

A busca pela autossuficiência na geração de energia com a procura de outras fontes ou formas de produção de energia, tem sido objetivo nos países que buscam alternativas às fontes primárias, assim se preparando para a escassez dos combustíveis fósseis. Na Conferência do Clima das Nações Unidas em 2015, formou-se o Acordo de Paris, onde o Brasil se comprometeu em descarbonizar a sua economia, ou seja, diminuir a emissão de gases do efeito estufa na segunda metade deste século.

O emprego de combustíveis fósseis e de biomassa como fonte de energia através da queima é responsável por uma parcela significativa dos poluentes presentes na atmosfera. Afim de minimizar, em parte, a emissão de gases do efeito estufa, o Biodiesel apresenta-se como uma proposta sólida de energia renovável que faz parte dos Mecanismos de Desenvolvimento Limpo – MDL propostos pelo Protocolo de Quioto.

Ao contrário dos combustíveis fósseis que apresentam um elevado grau de estabilidade e conservam as características ao longo da estocagem, o biodiesel sofre ação do ar, luz, calor e umidade, afetando desta forma a sua integridade. Assim, estudos que possibilitem o controle da estabilidade do Biodiesel B100 são de extrema importância, principalmente, no que diz respeito ao armazenamento (COPPO, 2013).

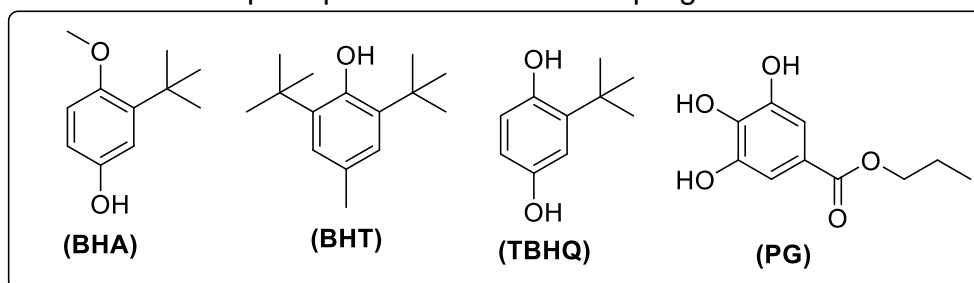
Em virtude de suas características estruturais, como a presença de ésteres de ácidos graxos insaturados, o processo de oxidação pode iniciar pela exposição do biodiesel a condições adversas de temperatura e exposição ao oxigênio. Buscando evitar o processo oxidativo, hoje, é realizado a adição de compostos orgânicos com estruturas fenólicas, as quais apresentam propriedades antioxidantes já comprovadas cientificamente.

2.2 ANTIOXIDANTES NO BIODIESEL

Os principais antioxidantes conhecidos baseados em estruturas fenólicas

sintéticas são o butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e o propil galato(PG), conforme a figura 1.

Figura 1 – Estrutura dos principais antioxidantes empregados no Biodiesel



Fonte – Autor.

Conforme relatos encontrados na literatura, o antioxidante mais efetivo no processo de supressão da oxidação de gorduras animais e de óleos vegetais é o BHA, no entanto, este composto apresenta baixa estabilidade em condições de temperatura elevada, sendo que o BHT tem propriedades semelhantes ao BHA e o TBHQ e BHA são sinergistas entre si (GALVAN, 2014).

Observa-se, ao analisar as estruturas dos quatro antioxidantes que estes apresentam três partes principais, atribuídas as suas propriedades, que são: 1) presença de Hidroxilas, éter e éster, representando a unidade captadora de radicais das estruturas; 2) unidade derivada do benzeno, que é atribuída a função estabilizadora de radicais pelo efeito da deslocalização eletrônica; 3) uma cadeia alquílica, representada pelos grupamentos terc-butil, metil e n-propil responsáveis em fornecer característica apolar e favorecer, desta forma, a aplicação destes antioxidantes em óleos e gorduras (PRETO, 2012).

2.3 AZIDAS

As azidas tem sido utilizadas em sínteses orgânicas devido as suas propriedades de formar complexos Heterocíclicos, destes compostos temos a possibilidade de criar triazóis, que têm em sua composição três átomos de nitrogênio. Geralmente azidas arílicas são produzidas pela reação de haletos arílicos ativados com sais de diazônio, no entanto, em 2004 a síntese de azidas baseados em haletos arílicos não ativados foi realizada empregando como catalisador, iodeto

de cobre, e o ligante *L*-prolina, nestas condições foi possível obter as azidas arílicas em rendimentos satisfatórios e temperaturas moderadas (ZHU, 2004).

2.4 “CLICK CHEMISTRY” E TRIAZÓIS

Através de uma reação click entre os átomos de nitrogênio das azidas arílicas e um grupamento alquinil catalisada por Cobre I estes átomos se rearranjam formando um ciclo de cinco membros nitrogenados sendo esta uma estrutura aromática denominada triazol. Para desenvolver os triazóis, utilizou-se uma reação “Click”, que é um termo químico empregado por Barry Sharpless em 2001, onde através um método prático descreveu reações favoráveis termodinamicamente, na qual duas moléculas se ligam de modo muito simples e com alto rendimento. As reações “click” são rápidas, estereoespecíficas formando produtos secundários que são de fácil remoção. Sharpless propôs em seu livro que sínteses possam ser testadas e produzidas de maneira simples e com o mínimo de agravamento ao meio ambiente.

O método tradicional utilizado para a obtenção de 1,2,3-triazóis é a cicloadição 1,3-dipolar térmica envolvendo os grupamentos funcionais azida e alcinos. Via método tradicional esta reação apresenta vários problemas como longos tempos reacionais, altas temperaturas, baixos rendimentos e uma mistura de regioisômeros triazólicos. No entanto, a partir de relatos realizados em 2002 empregando Cu(I) como catalisador demonstraram que esta reação poderia ser conduzida de forma mais branda e regioseletiva (FREITAS, 2011).

O grupo de Sharpless investigou o emprego de sais de Cu(II) na presença de uma espécie redutora para formar a Cu(I) catalítico *in situ* (SHARPLESS, 2002). A nova metodologia descrita por Sharpless surge como um importante avanço na síntese de anéis triazólicos visto que em reações que empregavam, diretamente Cu(I), necessitavam da presença de uma base nitrogenada e aquecimento além de que, o Cu(I) não se encontra inicialmente disponível na reação mas sim na forma de aglomerados de cobre. Desta forma a condição reacional proposta por Sharpless se tornou uma prática muito popular para a realização de uma reação *Click* e o uso de sais estáveis de Cu(II), como sulfato de penta-hidratado, na presença de ascorbato de sódio se consolidou.

2.5 ABORDAGEM TEMÁTICA

A abordagem temática não está categorizada como uma metodologia de ensino, mas uma epistemologia, por ser uma teoria do conhecimento onde traz reflexões sobre a natureza, o conhecimento e suas relações entre o sujeito e o objeto.

Visando a construção de conhecimento e o ensino da química orgânica no ensino médio, pode-se propor a epistemológica de aplicação temática de síntese orgânica como tema gerador de outros conteúdos que estão na base curricular das escolas.

Ancorado no Educar Pela Pesquisa (GALIAZZI e MORAES, 2002) todo o conhecimento pode ser resignificado, estamos sempre em processo de construção de conhecimento, sendo mais importante o caminho percorrido do que o resultado obtido, pois a problematização inicia um processo de busca pelo saber e instigação dos alunos a respeito de sanar suas dúvidas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

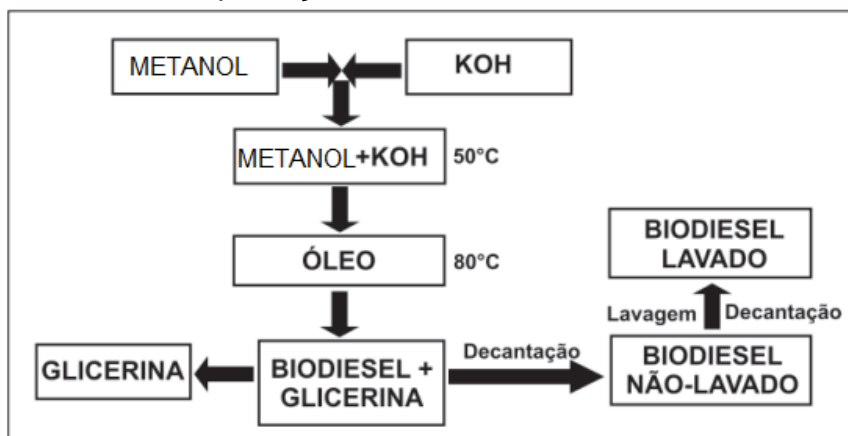
3.1 SÍNTESE DO BIODIESEL

Em um primeiro momento, realizou-se a dissolução de hidróxido de potássio (equivalente a 2% da massa de óleo) em metanol (razão estequiométrica óleo/álcool de 1:6). Em um balão de duas bocas, adicionou-se óleo de soja refinado (51,4 mmol). Aqueceu-se em banho-maria sob agitação com o auxílio de uma barra magnética, até atingir a temperatura de 50 °C. Em seguida, adicionou-se a solução de metóxido de potássio recentemente preparada, e agitou-se a mistura reacional por 1 h a 50°C.

No acompanhamento das reações, utilizou-se a cromatografia em camada delgada (contendo sílica como fase estacionária), aplicou-se 1 gota das amostras: óleo de soja, do produto de transesterificação do óleo de soja, pela rota metílica, e adicionou-se 0,5 mL de hexano. Utilizou-se como fase móvel uma mistura de hexano – acetato de etila (95:5). Após a eluição, revelou-se a placa em câmara com luz ultravioleta e iodo elementar.

Posteriormente, transferiu-se a mistura reacional para um funil de separação para permitir a decantação e separação das fases: superior contendo biodiesel e inferior composta de glicerol, sabões, excesso de base e álcool (tempo de espera para separação das fases:15 minutos). Mediu-se o volume de biodiesel (fase superior) utilizando uma proveta de 100 mL e então retornou-se ao funil de separação para os procedimentos de lavagem: inicialmente com 25 mL da solução aquosa de ácido clorídrico a 0,5% (v/v); em seguida, uma lavagem com 25 mL de solução saturada de NaCl e, finalmente, com 25 mL de água destilada.

Figura 2 – Mecanismos da produção do Biodiesel



Fonte – Adaptado de Gallina et al., 2010.

3.2 SÍNTESE DAS AZIDAS 2a-c

Este método foi adaptado de Zhu, em um frasco reacional adicionou-se o brometo arílico 1a-c (2mmol), azida de sódio (2 equivalentes), *L*-prolina (0,6mmol), hidróxido de sódio (0,6mmol), iodeto de cobre (0,6mmol), por fim etanol/água (7:3, 2mL/mmol). Manteu-se o sistema sob constante agitação por 24 horas à uma temperatura de 75°C. Para a extração, diluiu-se o conteúdo reacional em água (10 mL) e lavou-se 3 vezes com 15 mL dicloro metano, juntou-se as fases orgânicas, secou-se com sulfato de magnésio e filtrou-se em um papel filtro, evaporou-se o solvente sobre vácuo e reservou-se a amostra para a próxima etapa.

3.3 SÍNTESE DOS TRIAZÓIS 4a-f:

Em um frasco reacional adicionou-se a azida 2 desejada (1mmol), etinol 3a ou 3b (1,2 equivalentes) e etanol (3mL). Em outro frasco diluiu-se o sulfato de cobre penta hidratado (10mol%), ascorbato de sódio (10mol%) e 2mL de água, agitou-se até observar a completa dissolução dos sais, transferindo esta solução para o primeiro frasco reacional. Mantem-se o sistema sob constante agitação por 2 horas. Para a extração, diluiu-se o conteúdo reacional em 10 mL de água e lavou-se com três porções de 15 mL de diclorometano, juntou-se as fases orgânicas, secou-se com sulfato de magnésio e filtrou-se em um papel filtro, evaporou-se o solvente sobre vácuo. Purificou-se a amostra por cromatografia utilizando como fase estacionária sílica flash e fase móvel uma mistura de hexano e acetato de etila.

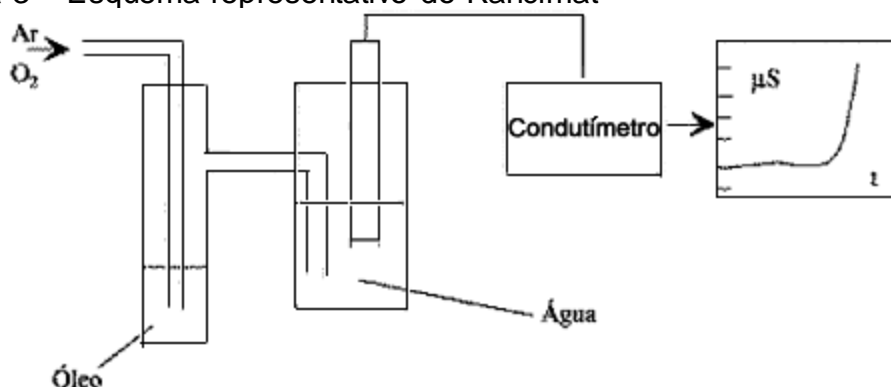
Começou-se a eluir a coluna com uma solução de hexano e acetato (15:85) e aumentou-se o gradiente até chegar em acetato de etila puro.

3.4 AVALIAÇÃO ANTIOXIDANTE DAS ESTRUTURAS 4a-f NO BIODIESEL B100:

Realizou-se a avaliação antioxidante pelo método de condutimetria, baseada na variação da condutividade elétrica em relação ao tempo de oxidação. Em uma temperatura constante de 110°C, com um fluxo de oxigênio à 10L/h. Utilizou-se o aparelho Rancimat (Metrohm) levando em consideração a normativa européia 14112, resolução 45, para aplicação de antioxidantes no biodiesel B100. Estes ensaios foram executados pelo grupo GPEL no laboratório da Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO), campus Guarapuava-PR.

A título de exemplo, na figura 3 apresentamos um esquema simples que representa o processo de condutimetria via Rancimat.

Figura 3 – Esquema representativo do Rancimat

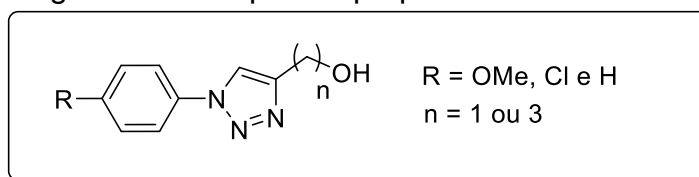


Fonte – SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999, p. 100 apud ALLEN et al, 1983.

4 DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Em vista deste desafio de planejar e sintetizar novas estruturas capazes de captar radicais livres e promover a proteção da estrutura do Biodiesel, viabilizando o processo de estocagem e garantindo a qualidade, propusemos a síntese de fenil-1H-1,2,3, triazóis funcionalizados, conforme a figura 4.

Figura 4 – Estrutura geral dos compostos propostos

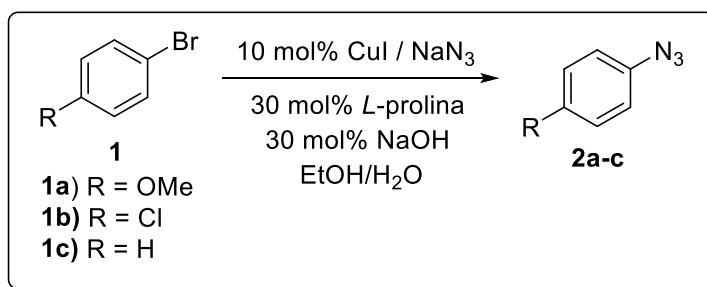


Fonte – Autor.

Ao analisar a estrutura geral dos compostos antioxidantes utilizados, verifica-se que as azidas podem conter os mesmos princípios dos compostos já descritos na literatura: 1) a presença de grupamentos OMe, Cl e OH que possam atuar como captadores de radicais livres; 2) uma unidade estabilizadora de radicais livres, no entanto, para o caso proposto, baseada na fusão de dois anéis aromáticos, sendo este o grande destaque das estruturas pretendidas. A realização da fusão de duas unidades aromáticas possibilita um número maior de estruturas de ressonância durante o processo de estabilização de radicais livres e, conseqüentemente, maior a possibilidade de sucesso e eficiência para a aplicação propostas; 3) a cadeia alifática (n) possibilita um incremento do número de carbonos na estrutura dos compostos, fornecendo um maior caráter apolar de modo a favorecer a dissolução destes compostos no biodiesel.

Baseado na metodologia de Zhu empregamos a primeira etapa de nossa rota de síntese que consiste em transformar os brometos aromáticos em azidas orgânicas, conforme o Figura 5.

Figura 5 – Síntese das azidas arílicas



Fonte – Autor.

Para uma reação semelhante ao composto 2a, Zhu relata que com tempo de 10 horas e temperatura estável de 95°C o rendimento foi de 93%. No composto 2a foi obtido um rendimento aproximado de 70%, um dos fatores que podem ter influenciado no baixo rendimento da reação é que a temperatura das reações se estabilizaram em 75°C, ou seja, vinte graus abaixo do descrito na literatura. Devido às condições e disponibilidade de vidrarias do laboratório, o máximo de temperatura atingida foi 75°C.

Na primeira reação, realizamos as adequações a reação à 95°C, para não perder o solvente com evaporação, adequamos uma rolha, após as 24 horas, devido à pressão a rolha e a solução projetaram na capela, em outra reação com uma estopa de algodão evaporou o solvente e a reação foi prejudicada. Adequamos a reação com a temperatura de 75°C, assim sintetizamos os compostos pretendidos, mas após a purificação, encontramos rendimentos baixos em relação ao que esperávamos.

A tabela 1, apresenta os valores de rendimentos obtidos nas sínteses das reações das azidas.

Tabela 1 – Rendimento das azidas

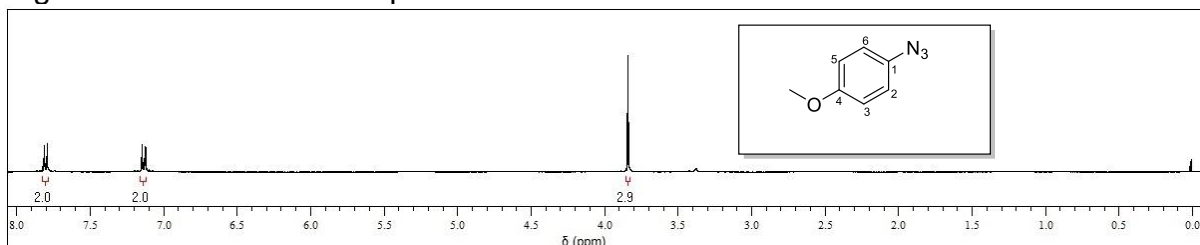
Composto	T (°C)	t (h)	Rendimento ^a (%)
2a	75	24	70
2b	75	24	49
2c	75	24	38

^a rendimento após purificação.

Fonte: Autor.

A título ilustrativo, na figura 6, será discutido o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio à 400MHz do composto 2a sendo utilizado como padrão interno tetrametilsilano (TMS).

Figura 6 – RMN ^1H do composto 2a

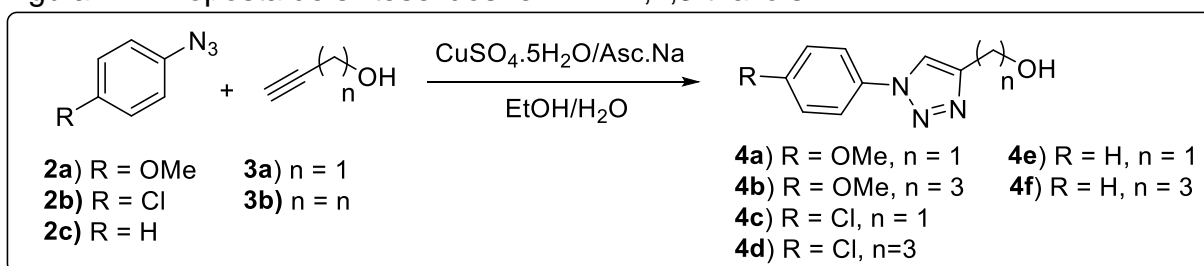


Fonte – Autor. Espectro de RMN ^1H , em clorofórmio deuterado (CDCl_3) a 400 MHz.

Observa-se no espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio um duplete no deslocamento químico em 7.80 ppm com constante de acoplamento 9.05 Hz, referente aos hidrogênios ligados aos carbonos 2 e 6 no anel aromático. Um duplete no deslocamento químico de 7.13 ppm de constante de acoplamento 9.05 Hz, referente aos hidrogênios ligados aos carbonos 3 e 5 no anel aromático e um pico de deslocamento químico em 3.84 ppm com um singleto referente a três hidrogênios acoplados ao grupamento metil.

Utilizando a metodologia de síntese de Sharpless como base para a produção dos benzeno-1H-1,2,3-triazóis propostos para este trabalho, conforme a figura 7.

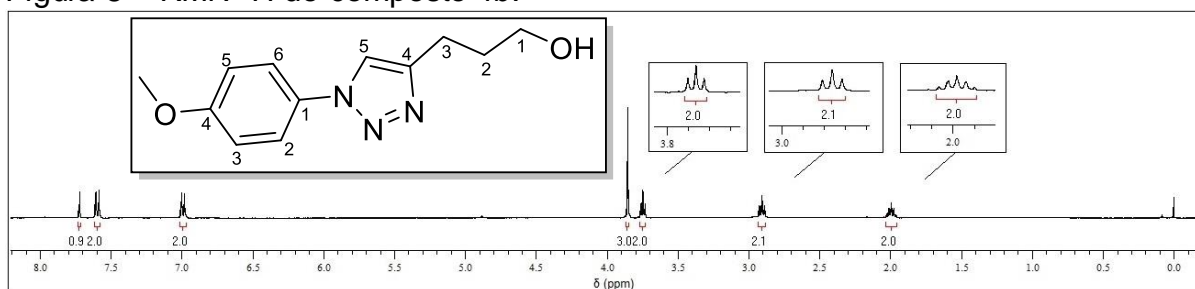
Figura 7 – Proposta de síntese dos fenil-1H-1,2,3-triazóis



Fonte – Autor.

Baseado nas métodos descritas na literatura, busca-se a síntese dos compostos de **4a-f**, aportadas em um bloco central fenil-1H-1,2,3-triazol e a avaliação destes compostos como antioxidantes do biodiesel B100.

Na figura 8, é apresentado o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio à 400MHz do composto 4b, cujo padrão interno foi TMS

Figura 8 – RMN ^1H do composto 4b:

Fonte: Autor. Espectro de RMN ^1H , em CDCl_3 a 400 MHz.

De acordo com o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do composto 4b, apresentado na figura 8, observa-se um deslocamento químico com pico em 7.72 ppm referente ao hidrogênio ligado ao carbono 5 do anel triazólico representado por um singlete. Um dubleto no deslocamento químico de 7.59 ppm um dubleto com constante de acoplamento 8.93 Hz, referente aos hidrogênios ligados aos carbonos 2 e 6 do anel aromático. Um dubleto no deslocamento químico de 6.99 ppm e constante de acoplamento 8.93 Hz, referente aos hidrogênios ligados nos carbonos 3 e 5 do anel aromático. Um singlete no deslocamento químico em 3.85 ppm referentes aos 3 hidrogênios ligados no grupamento metil. Um tripleto no deslocamento químico de 3.75 ppm com constante de acoplamento de 6.11 Hz, referente aos hidrogênios dos CH_2 próximos ao anel triazólico. Um tripleto no deslocamento de 2.91 ppm com constante de acoplamento 6.11 Hz, referente aos hidrogênios do CH_2 próximos ao grupamento OH (carbono 1 e 3 na parte alifática). Um quinteto no deslocamento de 1.99 ppm com constante de acoplamento 6.11 Hz, referente aos hidrogênios do CH_2 (carbono 2 na parte alifática).

Na tabela 2, são apresentados os valores de rendimentos obtidos nas sínteses dos Triazóis.

Tabela 2 – Rendimento dos triazóis

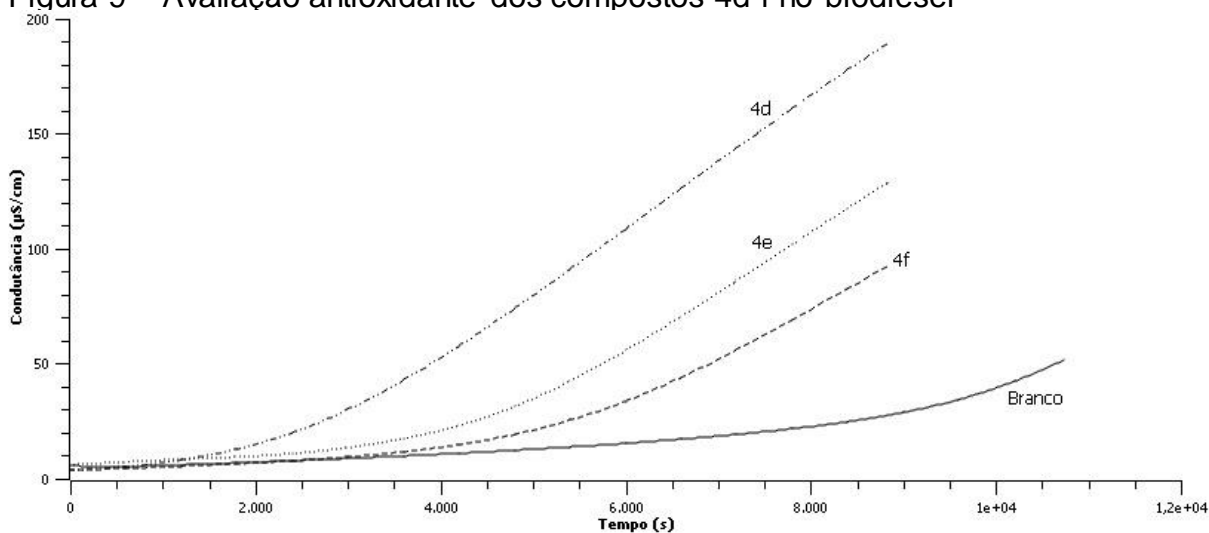
Composto	T (°C)	t (h)	Rendimento ^a (%)
4a	20 ^b	2	60
4b	20	2	52
4c	20	2	42
4d	20	2	41
4e	20	2	33
4f	20	2	30

^a rendimento após purificação. ^b temperatura ambiente.

Fonte: Autor.

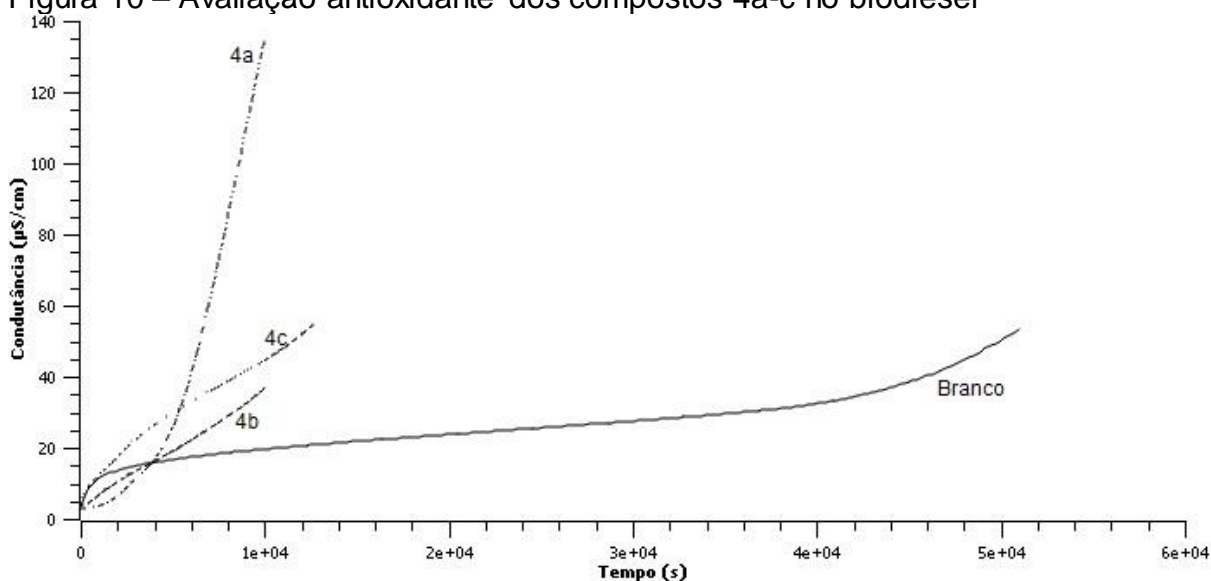
Através da síntese das três azidas descritas anteriormente, foi proposto um método de síntese para os triazóis partindo das azidas obtidas e baseada nas reações click de Sharpless (2002), afim de formar seis novas estruturas orgânicas inéditas. Estas estruturas apresentam potencialidade como antioxidante para biodiesel, para esta avaliação utilizou-se o método condutimétrico, vide figura 9 e 10.

Figura 9 – Avaliação antioxidante dos compostos 4d-f no biodiesel



Fonte – Autor.

Figura 10 – Avaliação antioxidante dos compostos 4a-c no biodiesel



Fonte – Autor.

Através da análise por condutimetria via Rancimat 873, com temperatura de 110°C e fluxo de 10L/h, o biodiesel contendo os compostos apresentou tempos de indução menores que a amostra de biodiesel sem adição dos compostos sintetizados (branco), ou seja, houve uma catálise no processo de oxidação. Acredita-se que esta oxidação ocorreu por os compostos ter beneficiado a quebra de algumas ligações C=C diminuindo as longas cadeias formadas na reação de transesterificação, tornando-as suscetíveis a serem carregadas pelo fluxo de ar do aparelho.

5 PROPOSTA TEMÁTICA EM EDUCAÇÃO QUÍMICA

O ensino deve ir além da preparação para o mercado de trabalho e para o ingresso no ensino superior, deve contribuir para a formação integral do aluno, fazendo-o um indivíduo crítico, capaz de entender a química e seus fenômenos. O aluno deve ser capaz de compreender, discutir e formular argumentos em situações do dia-a-dia, uma alternativa para atender a esse pensamento é a organização do programa escolar a partir de temas, ou seja, uma organização curricular na Abordagem Temática (DELIZOICOV et al, 2007).

Essa proposta ainda será realizada na escola de educação básica e busca abordar alguns conceitos fundamentais fazendo relação e aplicação a problemas sociais e tecnológicos presentes no cotidiano, possibilitando ao aluno uma sala de aula de química que fuja de metodologias tradicionalistas.

A proposta de trabalhar este tema em sala de aula dentro da perspectiva da química, e características que podem englobar está temática, em um modelo de ensino em que o aluno consiga aprender sobre a temática e possa sanar todas as suas dúvidas se tornando mais crítico em relação aquele conteúdo, de uma maneira mais eficaz, priorizando assim o conhecimento e não somente o conteúdo.

Destaca-se alguns assuntos que podem ser abordados a partir da síntese orgânica: como a classificação do carbono, hibridização do carbono, ligações e interações química, funções orgânicas e nomenclatura, equilíbrio químico, polaridade, combustibilidade, ponto de fusão e ebulição, isomeria, reações de compostos orgânicos. Outros conteúdos estarão juntos aos específicos como questões ético-sociais, raciais, economicos, religioso, trazendo outros fatores que envolvem nossa sociedade.

O ensino por temáticas possui uma abordagem totalmente diferente de como tem sido proposto os conteúdos dentro das escolas, Freire (2008) defende um currículo ancorado na proposta epistemológica de temas geradores, problematizando o que presenciamos ainda hoje em muitas escolas que trabalham de forma diferenciada com os alunos, mesmo assim, ainda segue o que o livro didático propõe, e inúmeras vezes não indo muito além do que está proposto nele. A proposta é trazer o ensino por temática como uma alternativa para ser utilizada futuramente, vinculada a outras propostas como a pesquisa na produção do

conhecimento e as situações problemas envolvidas na abordagem CTS, trabalhando com diversos conteúdos a partir da síntese orgânica.

A síntese orgânica por ser considerada complexa, é ignorada no ensino básico, alguns processos dentro da síntese envolvem reações simples, mas que por algum motivo gera desconforto no professor, junto de outros fatores da perspectiva escolar, como o tempo, burocracia, salas superlotadas, entre outros, fazem com que este conteúdo seja deixado de lado.

Segundo os Parâmetros Curriculares Nacionais, as reações orgânicas são trabalhadas no Ensino médio em divisões de três grupos, adição (hidrogenação, halogenação, hidro-halogenação e hidratação), onde ocorre a quebra da ligação pi (π) entre os carbonos para se formar ligações sigmas (σ) com o composto desejado. Reações de substituição (halogenação, sulfonação, nitração, alquilação e acilação) onde ocorre a troca do átomo de hidrogênio ligado ao carbono por outros compostos. Reações de eliminação (desidratação intermolecular e intramolecular) em que temos a divisão de um composto em outros dois, sendo um inorgânico e o outro orgânico.

Outros conteúdos que a base curricular propõe são as transformações químicas dos carboidratos, lipídeos e proteínas na produção de materiais como, o etanol, carvão vegetal, papel, explosivos, óleos comestíveis, sabão, vacinas, vitaminas, etc. Entender os processos de transformação do petróleo, carvão mineral e gás natural em produtos de bens de consumo, como também compreender os seus processos de obtenção como o refino do petróleo, destilação seca do carvão mineral e purificação do gás natural.

Algumas das reações orgânicas são parte procedimental de produtos que consumimos no nosso cotidiano, trazer estes exemplos para o ambiente de sala de aula, possibilita ao aluno a compreensão de diversos conteúdos que geralmente são abstratos e desinteressantes. Para trabalhar estes tipos de reações em sala de aula, podemos iniciar um questionamento sobre quais produtos que temos em casa passou por uma reação orgânica, através disso podemos mediar e explicar a explicação da reação específica, como por exemplo a margarina, que em sua industrialização têm presente a reação de adição por hidrogenação. Outro exemplo é o Halonato, que é utilizado como anestésico inalatório para o tratamento da asma, para ser obtido foi submetido a uma reação de adição por halogenação.

6 CONCLUSÕES

O baixo rendimento na obtenção das azidas e os triazóis pode ser associada a disponibilidade de vidrarias disponíveis no laboratório, pois foram utilizados tubos de ensaio e as reações foram em baixa escala devido os reagentes, serem doados e adquiridos por conta própria. Mesmo adequando a reação com a temperatura de 75°C, sintetizamos os compostos pretendidos, mas após a purificação, encontramos rendimentos baixos em relação ao que esperávamos. Por outro lado, a metodologia empregada para a síntese dos triazóis se mostrou eficiente sendo possível sintetizar seis estruturas inéditas com rendimentos satisfatórios.

Como citamos ao longo do trabalho os compostos sintetizados tem algumas características que se assemelham aos descritos na literatura como antioxidantes do biodiesel. Esta avaliação foi feita pelo método de condutimetria, mas há outros métodos para testar quanto aos antioxidantes, como a avaliação da atividade scavenger de radicais gerados in vitro, que age como captador reduzindo os radicais livres produzidos no processo de oxidação. Os compostos sintetizados têm grupamentos que são captadores de radicais livres, podendo talvez apresentar esta função antioxidante em um teste futuro.

A oxidação do biodiesel pode acontecer de várias formas, mas devido a possibilidade de ser produzido através de várias matérias primas, na estrutura do biodiesel as duplas ligações têm alta concentração eletrônica, favorecendo a mudança da posição da ligação dupla juntamente com a estabilidade, por ressonância causando isômeros (PRETO, 2012).

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BORSATO, D.; DALL' ANTONIA, L. H.; GUEDES, C. L. B.; MAIA, E. C. R.; FREITAS, H. R.; MOREIRA, I.; SPACINO, K. R. **Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de biodiesel b100 em mistura com antioxidantes sintéticos.** Química Nova, v. 33, nº 8, 1726-1731, 2010.

CAMARGO, L. R. S. **Síntese de Triazóis e Análise Estrutural de Compostos Organocalcogenetos Triazólicos.** Tese doutorado em química. UFSCar – SP, 2013.

COPPO, R. **Determinação do tempo de estocagem de biodiesel comercial em mistura otimizada de antioxidantes naturais.** Biblioteca Digital Universidade Estadual de Londrina, Dissertação de Mestrado, 2013.

CORREIA, Carlos Roque Duarte; OLIVEIRA, Caio C.. **A evolução da química orgânica sintética: Quo vadis?.** Cienc. Cult., São Paulo , v. 63, n. 1, p. 33-36, jan. 2011.

DELIZOICOV, D.; ANGOTTI, J.A.; PERNAMBUCO, M.C.A. **Ensino de Ciências: Fundamentos e Métodos.** São Paulo: Cortez, 2007.

FREIRE, P. **Pedagogia do Oprimido.** 47 ed. Rio de Janeiro: Paz e Terra, 2008.

FREITAS, L. B. O.; RUELA, F. A.; PEREIRA, G. R.; ALVES, R. B. A.; FREITAS, R. P. **A reação “click” na síntese de 1,2,3-triazóis: aspectos químicos e aplicações.** Quim. Nova, Vol. 34, No. 10, 1791-1804, 2011.

GALLINA, A. L.; STROPARO, E. C.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P. A. **A corrosão do aço inoxidável austenítico 304 em biodiesel.** Revista Escola de Minas, v. 63, n. 1, 71-75, Ouro Preto, 2010.

GALIAZZI, Maria do Carmo; MORAES, Roque. **Educação pela pesquisa como modo, tempo e espaço de qualificação da formação de professores de ciências.** Ciência & Educação, Bauru, v. 8, n. 2, p. 237-252, 2002.

GALVAN, D. ORIVES, J. R.; COPPO, R. L.; RODRIGUES, C. H. F.; SPACINO, K, R.; PINTO, J. P.; BORSATO, D. **Estudo da cinética de oxidação de Biodiesel B100 obtido de óleo de soja e gordura de porco: Determinação da Energia de Ativação.** Química Nova, Vol. 37, Nº 2, p. 244-248, 2014.

NOGUEIRA, L. J. et. al. **De óleos e unguentos aos fármacos modernos.** Ciência Hoje, v. 42, n. 249, junho de 2008.

PRETO, Nelson Augusto Esteves. **Avaliação da influência de antioxidantes na estabilização de Biodiesel.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto Superior de Engenharia do Porto. 2012.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. **Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos**. Química Nova, n.29, p. 4, p 755-760, 2006.

SHARPLESS, K.B.; ROSTOVTSSEV, V. V.; GREEN, L. G.; FOKIN, V. V. **A stepwise Huisgen cycloaddition process: copper(I)-catalyzed regioselective "ligation" of azides and terminal alkynes**. Angewandte Chemie International Edition, vol. 41, p. 2596, 2002.

SILVA, Francisco A. M.; BORGES, M. Fernanda M.; FERREIRA, Margarida A. . **Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante**. Quím. Nova, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 94-103, Feb. 1999 .

ZHU, W.; MA, D. **Synthesis of aryl azides and vinylazides via proline-promoted CuI-catalyzed coupling reaction**. Chemical Communication, p. 888-889, 2004.

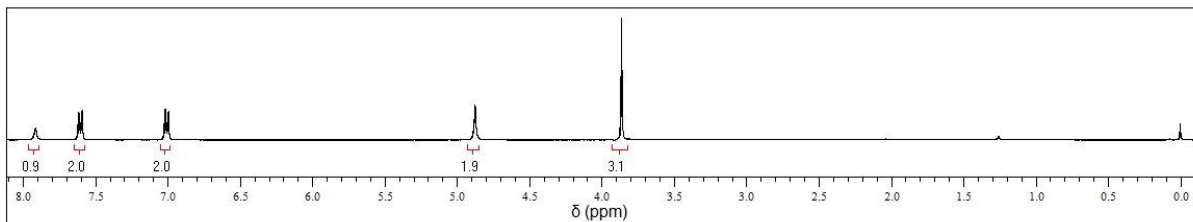
BRASIL. Constituição da República Federativa do Brasil. Brasília, Senado, 1988.

_____. Ministério da Educação – MEC, Secretaria de Educação Média e Tecnológica – Semtec. Parâmetros Curriculares Nacionais para o Ensino Médio. Brasília: MEC/Semtec, 1999a.

_____. Ministério da Educação – MEC/Instituto Nacional de Estudos e Pesquisa Educacionais – INEP. Matrizes Curriculares de Referência para o SAEB. 2 ed. Brasília: MEC/INEP, 1999b.

APÊNDICE A

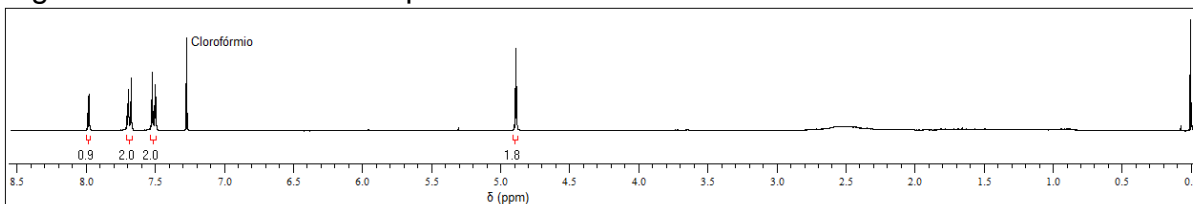
Figura 11 – RMN ^1H do composto 4a:



Fonte: Autor.

RMN ^1H : δ 7.91 (1H, s), 7.60 (2H, d, $J = 8.93$ Hz), 7.00 (2H, d, $J = 8.93$ Hz), 4.87 (2H, s), 3.86 (3H, s).

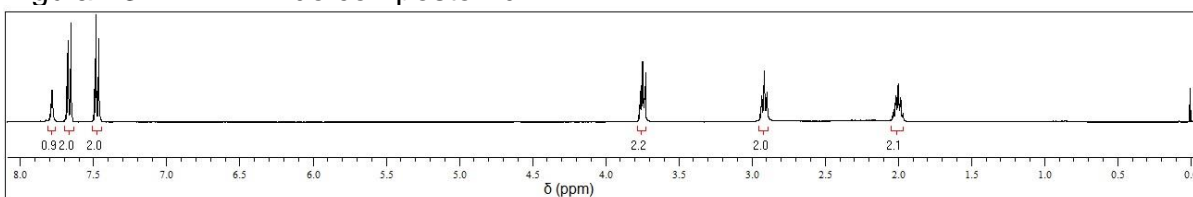
Figura 12 – RMN ^1H do composto 4c:



Fonte: Autor.

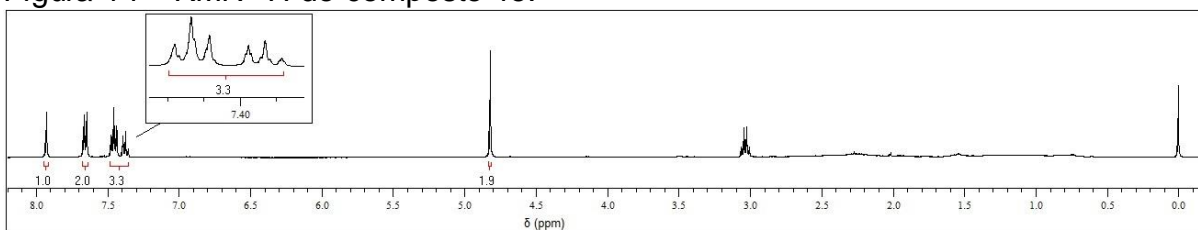
RMN ^1H : δ 7.98 (1H, s), 7.68 (2H, d, $J = 8.93$ Hz), 7.51 (2H, d, $J = 8.93$ Hz), 4.88 (2H, s).

Figura 13– RMN ^1H do composto 4d:



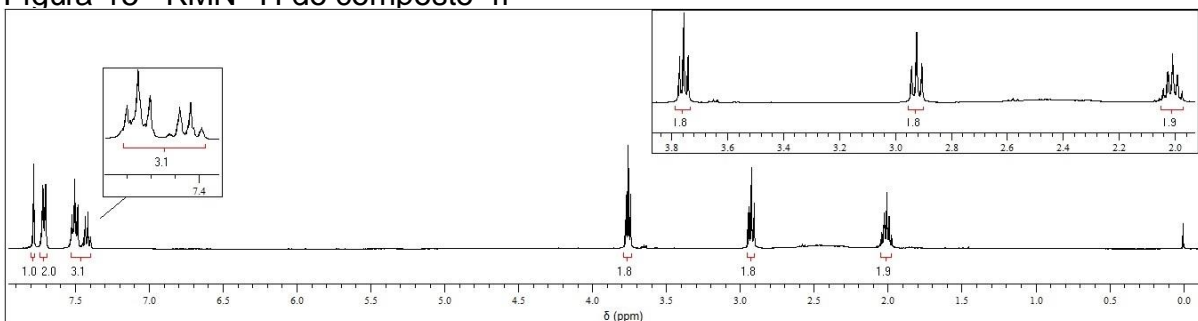
Fonte – Autor.

RMN ^1H : δ 7.78 (1H, s), 7.66 (2H, d, $J = 8.93$ Hz), 7.47 (2H, d, $J = 8.93$ Hz), 3.75 (2H, t, $J = 7.34$ Hz), 2.91 (2H, t, $J = 7.34$ Hz), 2.00 (2H, quin, $J = 6.60$ Hz).

Figura 14 – RMN ^1H do composto 4e:

Fonte: Autor.

RMN ^1H : δ 7.93 (1H, s), 7.65 (2H, d, $J = 7.46$ Hz), 7.41 (3H, tt, $J = 7.21, 7.21$ Hz), 4.82 (2H, s).

Figura 15– RMN ^1H do composto 4f

Fonte – Autor.

RMN ^1H : δ 7.78 (1H, s), 7.71 (2H, d, $J = 7.46$ Hz), 7.45 (3H, tt, $J = 7.34, 7.34$ Hz), 3.76 (2H, t, $J = 6.11$ Hz), 2.92 (2H, t, $J = 7.34$ Hz), 2.01 (2H, quin, $J = 6.24$ Hz).